

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-021956

(43)Date of publication of application : 19.02.1979

(51)Int.Cl.

**B01D 53/34
B01J 23/10
B01J 23/22
B01J 23/24
B01J 23/70**

(21)Application number : 52-086049

(71)Applicant : **HITACHI LTD
BABCOCK HITACHI KK**

(22)Date of filing : 20.07.1977

(72)Inventor : **MATSUDA SHINPEI
KATO AKIRA
UNO SHIGEO
SAKUTA YOICHI
NAKAJIMA FUMITO****(54) METHOD OF REMOVING NITROGEN OXIDES CONTAINED IN EXHAUST GAS**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method capable of efficiently removing NO_x contained in exhaust gas, by making concentration of NO and that of that of NO₂ in the exhaust gas substantially equal with oxidation of NO, then adding a predetermined amount of NH₃ in the exhaust gas, and contacting the same with titanium oxide type catalyst.

⑬日本国特許庁

⑭特許出願公開

公開特許公報

昭54—21956

⑮Int. Cl.²
B 01 D 53/34
B 01 J 23/10
B 01 J 23/22
B 01 J 23/24
B 01 J 23/70

識別記号
1 0 7

⑯日本分類
13(7) A 11
13(9) G 3

庁内整理番号
6675—4D
7624—4G
7624—4G
7624—4G

⑰公開 昭和54年(1979)2月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑱排ガス中の窒素酸化物の除去方法

⑲特 願 昭52—86049

⑳出 願 昭52(1977)7月20日

㉑発 明 者 松田臣平

日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
加藤明

同

日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
宇野茂男

同

日立市幸町3丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

㉒発 明 者 作田庸一

日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
中島史登

同

日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

㉓出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内一丁目5
番1号

㉔代 理 人 弁理士 中本宏

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 排ガス中の窒素酸化物の除去方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 窒素酸化物の大部分を一酸化窒素として含有する排ガス中の窒素酸化物を除去する方法において、該排ガス中の一酸化窒素を酸化して二酸化窒素となし一酸化窒素と二酸化窒素の濃度がほぼ等しい状態で該排ガス中にアンモニアを窒素酸化物1モルに対し0.8～2.0モルの割合で添加し、100～550℃の温度で酸化チタン系触媒と接触させることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物の除去方法。
- (2) 一酸化窒素を酸化した後の排ガスが、一酸化窒素及び二酸化窒素をNO/NO+NO₂の比率が0.4～0.6の割合で含有する特許請求の範囲第(1)項記載の方法。
- (3) 一酸化窒素を酸化して二酸化窒素にするために排ガス中にオゾンを加える特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項記載の方法。

(4) 一酸化窒素を酸化して二酸化窒素にするために、排ガスを酸素共存下に金属酸化物触媒と接触させる特許請求の範囲第(1)項乃至第(2)項のいずれかに記載の方法。

(5) チタン系触媒が金属原子分率で酸化チタンを50%以上及びバナジウム、クロム、モリブデン、タンタステン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、セリウムからなる群から選ばれる金属の酸化物の少なくとも1種以上を1～50%含有する特許請求の範囲第(1)項乃至第(4)項のいずれかに記載の方法。

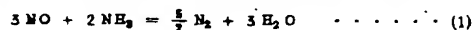
3. 発明の詳細な説明

本発明は排ガス中の窒素酸化物を効率良く除去する方法に関する。

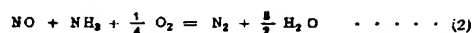
各種化石燃料の燃焼により生ずる排ガス中には、窒素酸化物NOx例えばNO(一酸化窒素)、NO₂(二酸化窒素)、N₂O₄、N₂O₅、N₂O等が微量含有されており、これが大気汚染の一つの原因となつてゐる。石油留分(ナフサ、燈油、軽油、重油等)、重油、石炭等の排ガス中の窒素

酸化物の大部分は一般化窒素（以下 NO という）であり、現在各種の脱硝方法が開発されつつある。NO を除去する方法の一つとして、アンモニア（以下 NH_3 という）を還元剤として触媒の存在下にこれを窒素と水に分解する方法がある。

NO の NH_3 による還元反応は、次式



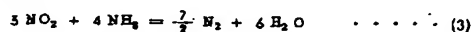
で表わされる反応により進行すると考えられていたが、最近に至り、酸素の存在下においては次式



の反応により進行することが本発明者等により確認されている（特開昭 51-56284 号公報参照）。ところで、反応(2)を促進するための触媒としては、多数の触媒が提案されており、例えば、バナジウムを含有する混合酸化物（特開昭 49-122473 号公報参照）、酸化スズにモリブデン、タングステン、バナジウムを添加した触媒（特開昭 50-71564 号及び同 51-45689 号公報参照）、本発明者等

に對する活性が非常に優れている。

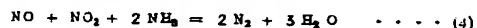
本発明者等は、上記酸化チタン系触媒をはじめとして各種の触媒を使用した場合における NO と NH_3 の反応以外に、二酸化窒素（以下 NO_2 という）と NH_3 、更には NO 及び NO_2 の共存ガスと NH_3 の反応について詳細に検討を加えた。 NO_2 と NH_3 の反応は、酸素の共存又は非共存下に従来提案されてきたように次式の反応により進行する。



しかし、詳細に反応速度を検討すると、反応(2)と反応(3)の反応速度は非常に異なり、又触媒の種類によつても大きく左右されることがわかった。すなわち、NO 及び NO_2 を同時に含有するガスに NH_3 を添加し触媒の存在下に反応させた場合については、まず、NO が NO_2 より多い場合例えば NO 300 ppm 及び NO_2 150 ppm を含むガスに NH_3 を 300 ppm 添加して反応させると、反応後の排出ガス中には NO が 150 ppm 含まれ NO_2 はほとんど等となる。したがつて、

特開 54-21956(2) による酸化チタンを主成分として鉄（特公昭 52-6954 号公報参照）、銅、ニッケル、コバルト（特公昭 52-6953 号公報参照）、モリブデン（特開昭 50-89291 号公報参照）、タングステン（特開昭 50-89264 号公報参照）、バナジウム（特開昭 50-128680 号公報参照）、ウラン（特開昭 51-21568 号公報参照）、クロム（特開昭 51-68473 号公報参照）、セリウム（特開昭 50-117753 号明細書参照）等の酸化物を添加した触媒を挙げることができる。酸化チタンを主成分とする触媒以外の場合には、一般に触媒担体としてアルミナ又はシリカ・アルミナが使用されているが、アルミナ系の担体を使用した触媒は、硫黄酸化物を含有する排ガスの処理の場合に、アルミナが硫酸アルミニウムに変質するため触媒活性の劣化が速い。酸化チタンを主成分として、Fe、Cu、Ni、Co、Mo、W、V、U、Cr、Ce の酸化物を例えば 10 重量%添加した触媒は、[※] 硫黄酸化物によつて被毒せずかつ NO と NH_3 の反

NO と NO_2 が等量づつ NH_3 と反応する（150 ppm づつ）反応速度の方が速く、それ以上の NO（残りの 150 ppm）の反応速度の方が遅く、又、NO と NO_2 の合計量と NH_3 の反応比率はモル比で 1:1 であることがわかる。すなわち、NO と NO_2 が等モルで含有されるガスと NH_3 の反応は次式によつて進行し、



反応(4)の速度は前記反応(2)及び反応(3)の速度に比較して格段に大きい。反応(4)と反応(2)又は反応(3)の速度の比は、反応温度及び使用する触媒により大いに異なるが、概括的には 2~10 である。

したがつて、(4)の反応を多く起すような状態にして、 NH_3 と反応させることにより脱硝率の向上が期待される。

本発明は、上記の知見に基づいてなされたものであり、その目的は、高い脱硝率で排ガス中の窒素酸化物を除去する方法を提供することである。

本発明について概説すれば、本発明の排ガス中の窒素酸化物の除去方法は、窒素酸化物の大部分を一酸化窒素として含有する排ガス中の窒素酸化物を除去する方法において、該排ガス中の一酸化窒素を酸化して二酸化窒素となし一酸化窒素と二酸化窒素の濃度がほぼ等しい状態で該排ガス中にアンモニアを窒素酸化物1モルに対し0.8～2.0モルの割合で添加し、100～350℃の温度で酸化チタン系触媒と接触させることを特徴とするものである。

本発明によれば、主としてNOを含有する排ガスから窒素酸化物(NOX)を除去する場合、まずNOの一部を酸化してNO₂となし排ガス中のNOとNO₂の濃度をほぼ等しくする。その際、酸化後の排ガス中のNOとNO₂の含有比率を、必要とされる窒素酸化物の除去率(脱硝率)によつても異なるが、通常NO/(NO+NO₂)=0.4～0.6(モルの割合)とするのが良く、このようにNOとNO₂の割合を調節することにより、NH₃による脱硝率を80%以上にすることが容

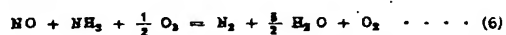
易となる。

NOをNO₂に酸化する方法の一つとして、触媒の存在下に酸素により酸化を行なう方法があり、触媒としては既知のマンガン酸化物(特開昭50-42859号公報参照)あるいは本発明者等が見出したTiO₂-MoO₃、TiO₂-CoO等を使用することができる。上記酸化反応の温度は、アンモニアで窒素酸化物を還元する温度すなわち100～550℃と同程度でよい。NOをNO₂に酸化する他の方法としてオゾン(以下O₃という)を用いる方法がある。オゾン酸化の反応は次式で示され、その反応速度は極めて大である。



オゾンの自己分解が起らないような温度では、反応(5)は非常に選択的に進行するので、オゾンの添加量は排ガス中のNO量に対してモル量で0.4～2.0倍、好ましくは0.4～0.6倍が適当である。又、オゾン添加の場所は、窒素酸化物をNH₃で還元する反応塔の前でよく、反応塔に入る前に必ずしもNOとO₃の反応が完全に進行

する必要はない。すなわち、NOとO₃との反応は、脱硝反応塔内においても進行するものと考えられ、あるいは又、NOとNH₃の反応が次式に示すようにO₃でより速く進行するものと考えられる。



NOとNO₂をほぼ等しい濃度で含有する排ガスとNH₃の反応は、前記(4)式に示すように進行するので、添加するNH₃の量はNOとNO₂の合計量に対して0.8～2.0モル倍、好ましくは0.8～1.2モル倍が適当である。添加するNH₃量をNOx(=NO+NO₂)の量に対し1±0.2モル倍と低くすることにより、処理された排ガス中に含まれる未反応のNH₃量を低く抑えることができる。

排ガス中のNOとNO₂の濃度がほぼ等しくなり、NH₃を添加された排ガスは触媒と接触し、反応(4)によりその中の窒素酸化物は窒素と水に分解される。

アンモニアの存在下におけるNOxの還元を用

いられる触媒としては白金系、バナジウム、鉄、銅、モリブデン、タングステン、クロム等の酸化物あるいはそれらの混合酸化物が知られている。これらの金属酸化物触媒は、通常アルミナ、シリカ-アルミナ等の担体に担持した形態で用いられる。しかしながら本発明に使用される還元触媒としては、酸化チタンを主成分とし、鉄、銅、ニッケル、コバルト、モリブデン、タングステン、バナジウム、クロム、セリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属の酸化物を添加したものが選択される。すなわちこれ等の酸化チタンを主成分とする触媒は、処理する排ガスが硫黄酸化物(SO₂及びSO₃等)を含んでいる場合に特に適しているからである。酸化チタンを主成分とする触媒は、硫黄酸化物により被毒せず、又その反応(4)に対する活性も通常アルミナ担持触媒に比して高い。排ガスが硫黄酸化物を含まないかほとんど含まない場合には、酸化鉄-酸化タングステン(特開昭50-57946号公報参照)、酸化鉄-酸

化スズ（特開昭50-89287号公報参照）等の触媒を使用することもできるがチタン系触媒より脱硝率が低下する。

窒素酸化物の NH_3 による還元は、100～350℃、好ましくは150～350℃の温度で行なわれる。反応温度はこの範囲より高温でも良いが、例えば400℃以上の高温では NO と NH_3 の反応(2)も高速で進行するので、 NO の一部を NO_2 に酸化して両者の排ガス中における濃度をほぼ等しくするという工程をもうける意味を消失する。又、反応温度が100℃より低い場合には、反応速度が遅いため、触媒の必要量が多くなって経済的でなくなり、更に硝酸アンモニウム析出等のトラブルも起るので好ましくない。

窒素酸化物をアンモニアで還元する際の排ガスの空間速度は、2000～100000 h^{-1} （空塔換算、NTP）とし、反応温度及び触媒形状により適定する必要がある。又、反応塔の形状も固定床、移動床、流動床等のいずれも使

用できる。触媒の形状も円柱、円筒、ハニカム状等、あるいは板状、網目状のもの等も使用することができる。

次に触媒の製造例を参考例として示す。（後記実施例においてはこれらの触媒を使用した）参考例（触媒の製造）

酸化チタンの原料としてメタチタン酸 $[\text{TiO}(\text{OH})_2]$ のスラリーを用い、メタペナジン酸アンモニウム、硝酸クロム、ペラモリブデン酸アンモニウム、ペラタングステン酸アンモニウム、硝酸鉄、硝酸銅及び硝酸セリウムの各所定量を混合して十分に混練を行なった。混合物を乾燥、粉碎後、打錠機で直径5mm、長さ約5mmに成形した。成形後、400～550℃で焼成して触媒を得た。得られた各触媒の金属原子組成は次のとおりである。

触媒A：Ti-V（原子比94：6）
 # B：Ti-Or（# 90：10）
 # C：Ti-Mo（# 80：20）
 # D：Ti-W（# 90：10）

触媒E：Ti-Fe（原子比70：30）
 # F：Ti-Cu（# 90：10）
 # G：Ti-Co（# 90：10）

次に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらによりなんら限定されるものではない。

実施例1及び比較例

NO と NH_3 との反応と $(\text{NO} + \text{NO}_2)$ と NH_3 との反応の反応速度を比較した。前記参考例で製造した触媒A、C、E、F、Gの各40mlを、内径50mm、長さ50mmの反応管の中央部に充填し、下記の組成を有する2種の排ガスを空間速度12000 h^{-1} で流通した。反応管入口及び出口の NO と NO_2 濃度をケミルミネッセンス法（化学発光分析法）により分析して、窒素酸化物の除去率を求めた。

	比較例 排ガスA	実施例1 排ガスB
NO (ppm)	200	100
NO_2 (ppm)		100

NH_3 (ppm)	220	220
O_2 (%)	3	3
CO_2 (%)	12	12
H_2O (%)	12	12
H_2	残り	残り

その結果を第1表に示す。

第1表

反応温度(℃)	比較例 排ガスA		実施例1 排ガスB	
	200	300	200	300
窒素酸化物除去率(%)				
触媒 A	85	98	>98	>98
# C	<10	93	95	>98
# E	<10	90	90	>98
# F	<10	89	94	>98
# G	30	90	97	>98

第1表に示されるように、排ガスB（ NO と NO_2 を1：1のモル比で含むガス）は、排ガスA（ NO のみを含むガス）に比較して、 NH_3 と

の反応が格段に速いことが明らかである。

実施例 2

オゾン発生器により発生させた O_3 を反応管の入口で排ガス中に添加して反応を行なった。下記組成の排ガス、参考例で製造した触媒 A, B, D, E を用い、反応温度 150℃、200℃、300℃ で実施例 1 と同様に窒素酸化物の除去率を求めた。その結果を第 2 表に示す。

排ガス D	
NO (ppm)	300
NH ₃ (ppm)	330
O ₃ (ppm)	180
O ₂ (%)	5
CO ₂ (%)	12
H ₂ O (%)	12
N ₂	残り

CO ₂ (%)	12
H ₂ O (%)	12
N ₂	残り

又、NO の酸化には次の 4 種の触媒を用いた。

- 触媒 H : $MnO_2 - TiO_2$ (MnO_2 10 重量%)
 # I : $MnO_2 - Fe_2O_3$ (原子比 Mn:Fe=95:5)
 # J : $Pt - TiO_2$ (Pt 0.1 重量%)
 # K : $CoO - TiO_2$ (CoO 15 重量%)

排ガス D を NO の酸化触媒層に空間速度 2000 ~ 5000 h^{-1} で通し、次いで NH_3 の所定量を添加した後、窒素酸化物還元触媒層に空間速度 2000 h^{-1} で流通した。反応温度は、NO 酸化 300℃、窒素酸化物還元 200℃ とした。得られた結果を第 3 表に示す。

第 3 表

NO 酸化		窒素酸化物還元用触媒	窒素酸化物除去率 (%)
触媒	空間速度 (h^{-1})		
触媒 H	2000	触媒 C	80
# I	5000	# C	94
# J	5000	# D	85
# K	4000	# E	81

第 2 表

反応温度 (℃)	150	200	300
窒素酸化物除去率 (%)			
触媒 A	95	>98	>98
# B	84	96	>98
# D	63	90	>98
# E	76	90	>98

第 2 表から、 O_3 による NO の酸化と NH_3 による NO_x の還元を同一反応管内で行なった場合、優れた脱硝効果を得られることがわかる。

実施例 3

NO の酸化する酸化と ($NO + NO_2$) の NH_3 による還元の両反応を 2 段に行なつて脱硝率を実施例 1 と同様の方法により測定した。排ガスは下記組成のものを用いた。

排ガス D	
NO (ppm)	300
NH ₃ (ppm)	330 (還元段階で添加)
O ₃ (%)	10

第 3 表から明らかなように、酸化反応と還元反応を 2 段に行なつても 80% 以上の脱硝率で窒素酸化物を除去することができる。

実施例 4

硫酸酸化物を含有する下記組成の排ガスを用いて脱硝試験を行なった。反応は、空間速度 3000 h^{-1} 、反応温度 350℃ で 100 時間の連続試験を行なった。結果を第 4 表に示す。

排ガス E

NO (ppm)	100
NO ₂ (ppm)	100
NH ₃ (ppm)	220
SO ₂ (ppm)	500
SO ₃ (ppm)	100
O ₂ (%)	3
H ₂ O (%)	12
CO ₂ (%)	12
N ₂	残り

第 4 表

反応時間 (h)	触媒 A	触媒 B	触媒 D
	窒素酸化物除去率 (%)		
開始時	> 98	94	93
2 0	97	92	93
4 0	97	92	93
6 0	96	92	92
1 0 0	96	92	92

第 4 表に示されるように、本実施例により、窒素酸化物を含んだ排ガスに本発明を適用した場合においても、窒素酸化物による被害はなく良好な脱硝率が得られることがわかる。

以上述べたように、本発明によれば、排ガス中の NO を酸化して NO₂ とし、NO と NO₂ の濃度がほぼ等しい状態で排ガス中に窒素酸化物 1 モルに対し 0.8 ～ 2.0 モルの割合で H₂ を添加し、100 ～ 350℃ の温度でチタン系触媒と接触させることにより、少なくとも 80% 以上そして触媒の選択により 90% 以上の脱硝率（又は

特開 54-21956 (A)
除去率）で排ガス中の窒素酸化物を除去することができ、しかも排ガス中に窒素酸化物が含まれていてもそれによる被害がない優れた効果を発揮することができる。したがって本発明は公害防止の観点から極めて有用なものである。

特許出願人 株式会社 日立製作所
特許出願人 バブコック日立株式会社
代理人 中 本 宏

第 1 頁の続き

①出 願 人 バブコック日立株式会社
東京都千代田区大手町二丁目 6
番 2 号